

DEUTSCHLAND

DEUTSCHES
PATENTAMT

① DE 32 22 361 A 1

H 01 M 2/16

H 01 M 10/12

②1) Aktenzeichen: P 32 22 361 7
 ②2) Anmeldetag: 14. 6. 82
 ③3) Offenlegungstag: 15. 12. 83

①1) Anmelder:

Grace GmbH, 2000 Norderstedt, DE

②2) Erfinder:

Böhnstedt, Werner, Dr., 2359 Henstedt-Ulzburg, DE;
 Krey, Hans Joachim, 2359 Hanstedt-Ulzburg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

④4) Scheider für Blei-Bleidioxid-Akkumulatoren

Es werden Scheider für Blei-Bleidioxid-Akkumulatoren für zyklische Beanspruchungen mit erheblich verbesserter Zykluslebensdauer beschrieben, die aus herkömmlichen mikroporösen Schneidern bestehen, bei denen auf der im wesentlichen unveränderten mikroporösen Struktur möglichst vollständig eine "hypermikroporöse" Feinstruktur mit Porenradien von weniger als 0,02 µm ausgebildet ist. Die Ausbildung dieser hypermikroporösen Feinstruktur, durch die sich die innere Oberfläche des Scheiders erheblich vergrößert, erfolgt durch Beschichten oder Ansätzen der mikroporösen Scheiderstruktur oder durch Herauslösen löslicher Bestandteile aus der mikroporösen Scheiderstruktur. (32 22 361)

DE 32 22 361 A 1

DE 32 22 361 A 1

INVENTARNR. 111111
BESELERSTRASSE 4
D 2000 HAMBURG 92

DR. J. D. FRIEDRICH WILHELM KREUZ
DR. GERTHE GRAB, GEORGES HUG
DR. ING. KURT HENRICH HANKE
DR. ING. ARTHUR HÜLSE
DR. ALFRED VON KAMMER
DR. KARL HEINZ SCHMIDEN

Grace GmbH
Erlengang 31

(18 688 ka/do)

2000 Norderstedt

Juni 1982

Scheider für Blei-Bleidioxid-Akkumulatoren

Patentansprüche

1. Scheider für Blei-Bleidioxid-Akkumulatoren für zyklische Beanspruchungen auf Basis herkömmlicher mikroporöser Scheider, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest auf Teilen der mikroporösen Scheiderstruktur eine hypermikroporöse Feinstruktur vorhanden ist.
2. Scheider nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hypermikroporöse Feinstruktur durchschnittliche Porenradien von weniger als 0,02 μm aufweist.
3. Verfahren zur Herstellung von Scheidern gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man einen mikroporösen Scheider mit einer eine hypermikroporöse Feinstruktur ausbildenden Substanz imprägniert, den mikropo-

- - -

rösen Scheider unter Ausbildung einer hypermikroporösen Struktur anätzt oder unter Ausbildung einer hypermikroporösen Struktur aus dem Scheider eine zuvor bei der Herstellung des Scheiders zugesetzte Substanz herauslöst.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man den mikroporösen Scheider mit einer wasserglass- und/oder Bariumsalzlösung imprägniert und den so imprägnierten Scheider mit Säure, insbesondere Schwefelsäure behandelt, mit Wasser wäscht und trocknet.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung des mikroporösen Scheiders gemäß Anspruch 4 einmal oder mehrmals wiederholt.

. 3.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Scheider für Blei-Bleidioxid-Akkumulatoren für zyklische Beanspruchungen.

5

Der Einsatz von Scheidern in elektrochemischen Zellen wird durch zwei Grundforderungen bestimmt; zum einen müssen positive und negative Elektroden physisch voneinander getrennt werden, um einen elektronischen Kontakt zu verhindern, und zum anderen muß der Scheider den ionischen Stromfluß im Elektrolyten möglichst ungehindert zulassen. Diese Forderungen werden je nach Zellaufbau und Elektrodenform mehr oder minder zufriedenstellend von einem breiten Spektrum von Scheidern erfüllt, welches sich von einfachen Abstandshaltern bis zu mikroporösen Raumstrukturen erstreckt.

Bei zyklischer Beanspruchung von Blei-Bleidioxid-Akkumulatoren neigen die negativen Bleielektroden zur Dendritenbildung, d.h. metallische Auswüchse drohen einen elektronischen Kurzschluß zwischen den Elektroden unterschiedlicher Polarität herzustellen. Seitens des Scheiders können diese Durchwachslungen durch die Verwendung von mikroporösen Strukturen verhindert werden, wobei es sich in der Akkumulatorentechnik eingebürgert hat, den Begriff "mikroporös" mit "durchwachslungs-sicher gegen Bleidendriten" gleichzusetzen. Die Erfahrung

. 4.

hat gezeigt, daß nur Scheider mit maximalen Porendurchmessern von 3 bis 5, um oder weniger als durchwachungssicher anzusehen sind. Für zyklische Einsatzbedingungen sind somit zur Erzielung befriedigender Lebensdauern nicht-mikroporöse Systeme wie Faser- oder Gewebestrukturen ungeeignet.

5

Es ist mehrfach vorgeschlagen worden, makroporöse Systeme im obigen Sinne durch Füllen der Poren mit Substanzen mikropöser Struktur, z.B. unter anderem Siliciumdioxid, zu verbessern. Dies führte im allgemeinen zu sehr hohen elektrischen Widerständen und hoher Säureverdrängung und konnte sich daher nicht durchsetzen. Überdies werden durch zu enge Poren die Säureausgleichsvorgänge so stark behindert, daß unter anderem ein vorzeitiger Spannungsabfall am Entladungsende droht.

15

Aus elektrochemischen Gründen ist für die Gitter der positiven Elektroden bei zyklischer Betriebsweise ein relativ hoher Antimongehalt der Bleilegierung (derzeit ca. 6 bis 8 %) notwendig. Dieses Antimon kommt im Verlauf der Zyklenlebensdauer aus den Gittern der positiven Elektroden, wandert durch den Scheider und kann sich, da es edler als Blei ist, auf der negativen Elektrode abscheiden. Dieser Vorgang wird allgemein als Antimonvergiftung bezeichnet.

.5.

Die damit in Zusammenhang stehenden Vorgänge können nachweislich durch Scheider beeinflußt werden; allerdings ist der Mechanismus ihrer Einflußnahme unbekannt. Chemische Fällungsreaktionen im Scheider, Komplexierungen der Antimonionen

5. mit organischen Bestandteilen oder Zersetzungprodukten des Scheidermaterials oder Absorptionsreaktionen mit der Scheiderstruktur werden ebenso diskutiert wie Diffusionshemmungen infolge von Reibungseffekten in sehr engen Poren.

10. Die heute in Traktionsbatterien eingesetzten Scheider bestehen aus einer mikroporösen Kunststoff- oder Hartgummistruktur, der zur Erzielung oder Erhöhung der Porosität und zur verbesserten Benetzungsfähigkeit Füllstoffe, beispielsweise Siliciumdioxid, zugesetzt werden. Der Füllstoffzusatz beträgt im

15. allgemeinen zwischen 10 und 50 %; noch höhere Anteile würden den Scheider brüchig und damit für den Herstellungsprozeß des Akkumulators ungeeignet werden lassen.

Durch den Produktionsprozeß bedingt bildet die Kunststoff-
20. oder Hartgummistruktur relativ große Hohlräume, die jedoch etwas kleiner als die oben erwähnten 3 bis 5 μ sind, so daß die Transportvorgänge im Elektrolyten nicht übermäßig gehemmt werden. Unbefriedigend ist, daß diejenigen Scheider, die einen wirksamen Einfluß auf die Antimontransportvorgänge
25. nehmen, hohe elektrische Widerstände aufweisen, während die

niedrige elektrische Widerstände aufweisenden Scheider nur einen geringen Einfluß auf die Antimonvergiftung nehmen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die Scheider für Blei-Bleidioxid-Akkumulatoren für zyklische Einsatzbedingungen (Traktionsbatterien) so zu verbessern, daß sie die den bekannten Scheidern anhaftenden Nachteile vermeiden, indem sie niedrige elektrischen Widerstand und geringe Säureverdrängung mit einer möglichst nachhaltigen Verzögerung der Antimonvergiftung und damit erheblicher Verlängerung der Zykluslebensdauer des Akkumulators verknüpfen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Scheider der in den Patentansprüchen gekennzeichneten Art gelöst.

Es wurde gefunden, daß die Antimonvergiftung bei Blei-Bleidioxid-Akkumulatoren für zyklische Beanspruchungen erheblich verzögert wird, wenn man herkömmliche mikroporöse Scheider einer zusätzlichen Behandlung unterwirft, bei der man auf der 15 im wesentlichen unveränderten mikroporösen Scheiderstruktur 20 (vorherrschende Porenradien: zwischen 0,02 und 3 ,um) möglichst vollständig eine "hypermikroporöse" Feinstruktur mit Porenradien von weniger als 0,02 ,um erzeugt. Diese Aufrauung der inneren Oberflächen der Scheider kann entweder 25 durch Anätzen oder Herauslösen löslicher Bestandteile der

Struktur oder durch Oberflächenbeschichtung mit einer hypermikroporöse Strukturen ausbildenden Substanz erfolgen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Scheider werden herkömmliche mikroporöse Scheider, die üblicherweise auf Phenolformaldehydharz, PVC, Polyethylen oder Hartgummi basieren und im allgemeinen zwischen 10 und 50 % Füllstoff enthalten, mit einer Wasserglaslösung durchtränkt, die eine Dichte von etwa $1,05$ bis $1,4$ g/cm³ besitzt. Nach der Imprägnierung wird 5 das Siliciumdioxid ausgefällt, vorzugsweise mit Schwefelsäure. Anschließend werden die Scheider mit wasser säurefrei gewaschen und getrocknet. Zur Intensivierung des Effektes wird diese Behandlung, d.h. Imprägnierung, Fällung, Wäsche mit Wasser und Trocknung, einmal oder mehrmals wiederholt.

10 Dabei kann gegebenenfalls bei der oder den anfänglichen Behandlungen auf die Fällung verzichtet werden, so daß die Fällungsstufe nur bei der oder den letzten Behandlungen durchgeführt wird.

15 Alternativ können die herkömmlichen mikroporösen Scheider mit einer 3-30 Gew.%igen Bariumsalzlösung imprägniert werden und dann in der zuvor angegebenen Weise weiterbehandelt werden. Auch diese Behandlung kann einmal oder mehrmals wiederholt werden.

In einer anderen Ausführungsform der Erfindung werden herkömmliche mikroporöse Scheider mit Säuren oder Laugen, z.B. HNO_3 und NaOH , angeätzt. Bei Verwendung von Flußsäure zum Anätzen erfolgt auch ein Herauslösen des in den meisten herkömmlichen mikroporösen Scheidern vorhandenen Kieselsäurefüllstoffes.

5

10

15

20

25

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird bei der Herstellung der herkömmlichen mikroporösen Scheider eine Substanz zugesetzt, die später mit Hilfe eines Lösungsmittels herausgelöst werden kann. So können bei der Herstellung des mikroporösen Scheiders beispielsweise Zucker, Stärke, Salze (z.B. Natriumsulfat) und andere lösliche Substanzen zugegeben werden. Diese Substanzen werden dann später mit einem Lösungsmittel herausgelöst. In besonderer einfacher Weise läßt sich dieses Herauslösen bei solchen Substanzen durchführen, die wasserlöslich sind, da mikroporöse Scheider häufig bereits beim herkömmlichen Produktionsprozeß gewaschen werden, so daß die Erzeugung der hypermikroporösen Feinstruktur keine zusätzlichen Verfahrensschritte erfordert. Selbstverständlich können aber auch je nach zugesetzter Substanz andere Lösungsmittel verwendet werden.

Durch die beschriebenen Verfahrensweisen wird auf der mikroporösen Struktur des Scheiders eine hypermikroporöse Feinstruktur ausgebildet. Dies zeigt sich daran, daß die nach der BET-Methode bestimmte innere Oberfläche gegenüber dem mikroporösen Ausgangsscheider deutlich vergrößert ist. Dies gilt

. 9.

auch für die Beschichtung mit Siliciumdioxid oder Bariumsulfat, obwohl dadurch die Porosität in gewissem Umfang verringert wird. So wurde gefunden, daß sich die innere Oberfläche nach Erzeugung der hypermikroporösen Feinstruktur um mehr

5 als das Doppelte und in den meisten Fällen um etwa das 4- bis 5-fache vergrößert hatte. Im Falle der Beschichtung mit Siliciumdioxid oder Bariumsulfat betrug dabei die mittlere Beschichtungsdicke etwa 0,1 bis 0,15 μ m.

10 Beispiel 1:

Auf modifiziertem Phenolformaldehydharz basierende Scheider mit einem durchschnittlichen Porenradius von 0,3 μ m wurden mit einer klaren Wasserglaslösung ($d = 1,18 \text{ g/cm}^3$) in der Weise durchtränkt, daß das Wasserglas immer nur von einer 15 Seite her durch die Scheider drang. Nach der Imprägnierung wurden die Scheider 15 Minuten in Schwefelsäure mit einer Dichte von $1,28 \text{ g/cm}^3$ gelagert, um Siliciumdioxid auszufällen. Anschließend wurden die Scheider mit 60°C heißem Wasser säurefrei gewaschen und bei 110°C in einem Umlufttrockenschränk getrocknet.

20 Die so erhaltenen Scheider wurden nochmals in der gleichen Weise behandelt, so daß insgesamt eine Beschichtung in einer Stärke von etwa 0,1 bis 0,15 μ m erhalten wurde. Die nach der 25 BET- Methode bestimmte innere Oberfläche hatte sich von 20

m^2/g auf $50 \text{ m}^2/\text{g}$ erhöht. Der durchschnittliche Porenradius der hypermikroporösen Feinstruktur betrug etwa $0,01 \mu\text{m}$.

In gleicher Weise wurden Hartgummi-, PVC- und Polyethylen-
5 scheider behandelt. Es wurden im wesentlichen die gleichen
Eigenschaften, wie zuvor angegeben, ermittelt.

Die auf diese Weise mit einer hypermikroporösen Feinstruktur
versehenen mikroporösen Schneider wurden einer Lebensdauer-
10 prüfung nach DIN 43539 Teil 3 unterworfen und ergaben im
Vergleich zu den jeweiligen Ausgangsscheidern eine beträcht-
lich erhöhte Zykluslebensdauer.

Beispiel 2

15 Beispiel 1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß die
Scheider anstelle einer Wasserglaslösung mit einer
20 Gew.%igen Bariumchloridlösung behandelt wurden. Die übri-
gen Verfahrensbedingungen waren die gleichen, wie in Beispiel
1 angegeben. Auch die so hergestellten Schneider ergaben bei
20 der Lebensdauerprüfung nach DIN 43 539 Teil 3 eine erheblich
erhöhte Zyklenzahl.

ka/do

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.